

## Рамановское исследование магнитного фазового перехода в монокристалле $\text{MnPS}_3$

А.В. Песчанский<sup>1</sup>, Т.Я. Бабука<sup>2,3</sup>, К.Е. Глухов<sup>2</sup>, М. Маковска-Янусик<sup>3</sup>,  
С.Л. Гнатченко<sup>1</sup>, Ю.М. Высочанский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: peschansky@ilt.kharkov.ua

<sup>2</sup>Институт физики и химии твердого тела, Ужгородский национальный университет  
ул. Волошина, 54, г. Ужгород, 88000, Украина

<sup>3</sup>Институт физики, Университет им. Яна Длугоша в Ченстохова  
Ал. Армии Крайовой, 13/15, Ченстохова, 42200, Польша

Статья поступила в редакцию 15 мая 2019 г., опубликована онлайн 27 августа 2019 г.

Спектры рамановского рассеяния в монокристалле  $\text{MnPS}_3$  были исследованы в диапазоне частот от 5 до  $1200 \text{ см}^{-1}$  в области температур от 5 до 295 К. Впервые для  $\text{MnPS}_3$  представлены исследования низкотемпературных поляризованных рамановских спектров в магнитоупорядоченной фазе. Обнаружено энергетическое расщепление между некоторыми из  $A_g$ - и  $B_g$ -мод, которые ранее считались энергетически эквивалентными в кристаллах этого семейства. Обсуждается природа дополнительных фононных линий, наблюдаемых в спектрах рамановского рассеяния. Установлено, что при низких температурах спектр магнитного рассеяния имеет сложную форму, которая связана с присутствием как двухмаглонной, так и фонон-маглонной полосы. Колебательные свойства кристалла  $\text{MnPS}_3$  рассчитывались с учетом приближения LDA с дисперсионной коррекцией DFT-D (OBS), реализованной в пакете CASTEP. Расчет фононных дисперсионных кривых и полных, а также парциальных плотностей фононных состояний проводился в антиферромагнитной фазе кристалла  $\text{MnPS}_3$ . Полученные результаты расчетов хорошо совпадают с экспериментальными спектрами рамановского рассеяния.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, фазовый переход, фонон, двухмаглонное рассеяние,  $\text{MnPS}_3$ .

### 1. Введение

В настоящее время кристаллы семейства  $\text{MPX}_3$  (M — Mn, Fe, Co, Ni, Sn; X — S, Se) продолжают привлекать внимание исследователей. Эти соединения обладают ярко выраженными квазидвумерными свойствами, как с точки зрения кристаллической, так и магнитной структуры. Слоистая структура со слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием между слоями позволяет насыщать эти кристаллы различными ионами и молекулами. Интерес к магнитным свойствам кристаллов этого семейства связан с необычным расположением магнитных ионов, находящихся в вершинах гексагональной решетки, напоминающей пчелиные соты, в плоскости слоев. В настоящее время большинство экспериментальных и теоретических работ выполнены для  $2D$  магнитных систем с квадратной или квазиквад-

ратной решеткой магнитных атомов в слое. В то же время,  $2D$  магнитные системы с гексагональной решеткой магнитных атомов в слое оставались мало изучены из-за небольшого числа подобных соединений. Гексагональная магнитная решетка является многообещающей структурой для изучения новых физических эффектов в квантовом магнетизме, электронике и т.д. В последнее время, например, была обнаружена фракционализация элементарных возбуждений в  $\alpha\text{-RuCl}_3$ , имеющего плоскую гексагональную решетку [1], и в семействе окислов иридия  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ , имеющих трехмерную гексагональную решетку [2].

Кристаллы  $\text{MnPS}_3$  описываются моноклинной пространственной группой  $C2/m$  с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке с параметрами решетки:  $a = 6,077 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,524 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,796 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107,35^\circ$

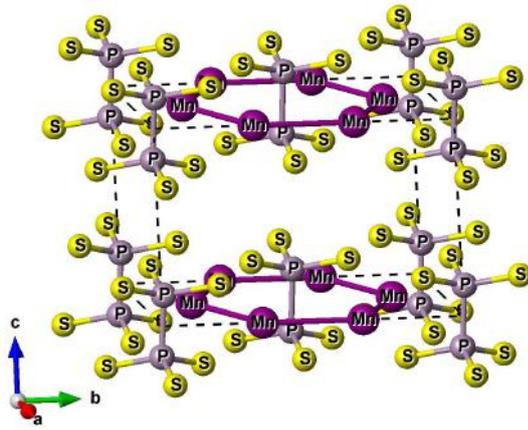


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Кристаллическая структура  $\text{MnPS}_3$ .

[3],  $b \parallel C_2$ . Структура кристалла  $\text{MnPS}_3$  изображена на рис. 1. Как видно на рисунке, главный элемент структуры — это гексагональная плоскость магнитных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . В центре шестиугольников Mn расположены ионы фосфора на высоте  $\pm 0,169 c$ . Каждый слой ионов  $\text{Mn}^{2+}$  расположен между двумя слоями серы на расстоянии  $\pm 0,250 c$ . Ближайшим окружением ионов  $\text{Mn}^{2+}$  является октаэдр из атомов серы, слегка искаженный вдоль тригональной оси, направленной перпендикулярно плоскости  $ab$  (несмотря на моноклинную пространственную группу, данные кристаллы часто рассматривают в приближении тригональной симметрии).

Исследования магнитной восприимчивости [4] показали, что переход в магнитоупорядоченное состояние происходит при  $T_N = 78 \text{ K}$ . Согласно данным по исследованию дифракции нейтронов [5], установлена магнитная структура соединения  $\text{MnPS}_3$ , которая изображена на рис. 2. Было показано, что каждый атом  $\text{Mn}^{2+}$  связан антиферромагнитно с ближайшими соседями в плоскости  $ab$  и ферромагнитно с ближайшим

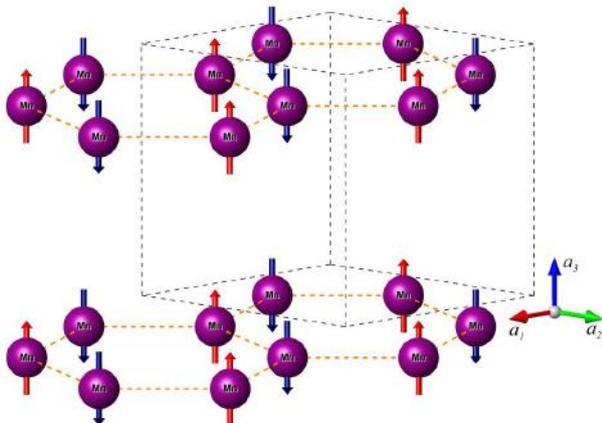


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Магнитная структура  $\text{MnPS}_3$ .  $a_1 = (a - b)/2$ ,  $a_2 = (a + b)/2$ ,  $a_3 = c$  ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  — параметры элементарной ячейки).

магнитным ионом в соседнем слое. Из исследования неупругого рассеяния нейтронов [6] получены дисперсионные зависимости энергии спиновых волн. Согласно исследованиям антиферромагнитного резонанса [7], было выявлено наличие двух щелей в спектре спиновых волн и определены соответствующие поля анизотропии. В спектре поглощения света была обнаружена экситон-магнонная структура [8], которая не описывалась данными, полученными ранее из дисперсионных зависимостей энергии спиновых волн [6].

Методом рамановской и ИК спектроскопии данный кристалл и другие представители этого семейства исследовались в работах [9,10]. Но для  $\text{MnPS}_3$  данные при низких температурах в антиферромагнитной фазе отсутствуют. Это послужило мотивацией для наших исследований этого соединения как в антиферромагнитно-упорядоченном состоянии, так и в парамагнитном. Рамановская методика чувствительна к локальным искажениям кристаллической решетки и широко используется для изучения магнитных и низкоэнергетических электронных возбуждений. Кроме этого, были проведены расчеты фоннных спектров из первых принципов, данные которых сравниваются с экспериментальными результатами.

## 2. Образцы и методика измерений

Рамановские спектры возбуждались линией 532 нм твердотельного Nd:YAG лазера с мощностью 36 мВт. Эксперимент проводили в геометрии квазиобратного рассеяния (quasi back scattering). Угол между падающим лучом возбуждающего света и плоскостью образца составлял  $\sim 22,5^\circ$ , а угол между падающим лучом и отраженным  $\sim 45^\circ$  для выхода отраженного пучка через соответствующее окно в кристате, позволяющем проводить измерения в интервале температур 5–300 К. Свет, рассеянный образцом под углом  $90^\circ$  относительно падающего пучка, анализировали с помощью двойного монохроматора Ramanor U-1000 и регистрировали охлаждаемым фотоумножителем, работающим в режиме счета фотонов.

Образцы для настоящих исследований представляли собой пластинки хорошего оптического качества с размерами  $\sim 6 \times 6 \times \sim 0,15 \text{ мм}$ . Для получения минимальной деполяризации для линий рамановского спектра при комнатной температуре пластинки в указанной геометрии рассеяния вращались на специальной оправке. При этом определялась ориентация образца с минимальной деполяризацией. Затем образец в данной ориентации монтировали в кристат.

Оси координат выбирали следующим образом:  $X \parallel a$ ,  $Y \parallel C_2 \parallel b$ , а  $Z \perp X, Y$ , а отклонение относительно  $c$  в плоскости  $XZ$  составило  $17,35^\circ$ . В такой установке тензор рассеяния для моноклинного кристалла имеет вид [11]

$$C_{2h}: y \parallel C_2 \quad A_g: \begin{vmatrix} a & \cdot & d \\ \cdot & b & \cdot \\ d & \cdot & c \end{vmatrix}, B_g: \begin{vmatrix} \cdot & e & \cdot \\ e & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \end{vmatrix}.$$

Минимальная деполаризация спектров рассеяния в данной геометрии рассеяния будет при установке оси  $C_2$  вертикально. Тогда при вертикальном направлении электрического вектора падающего и рассеянного света  $VV = YY$  будут наблюдаться моды с  $A_g$ -симметрией. Соответственно для других геометрий рассеяния:  $HH = XX + XZ + ZX + ZZ - A_g$ ;  $VH = YX + YZ - B_g$ ;  $HV = XY + ZY - B_g$ .

Примитивная ячейка исследуемого кристалла  $MnPS_3$  содержит две формульные единицы. Векторы, образующие примитивную ячейку, определяются соотношением  $a_1 = (a - b)/2$ ,  $a_2 = (a + b)/2$ ,  $a_3 = c$  ( $a, b, c$  — параметры элементарной ячейки). Согласно теоретико-групповому анализу [9,10], колебательный спектр исследуемого кристалла состоит из  $8A_g + 7B_g + 6A_u + 9B_u$  колебательных мод (из них  $A_u + 2B_u$  — акустические ветви). В рамановских спектрах активны  $A_g$ - и  $B_g$ -моды, а  $A_u$  и  $B_u$  в ИК спектрах. Таким образом, в наших спектрах ожидаются  $8A_g + 7B_g$  колебательные моды. Согласно корреляционной диаграмме [9], спектр

состоит из внутренних колебаний группы  $PS_3$ , трансляционных и либрационных колебаний группы  $PS_3$  и трансляций Mn.

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 3(а) приведены рамановские спектры при 5 К, соответствующие  $A_g$ - и  $B_g$ -колебательным модам. Узкие интенсивные линии соответствуют спектру первого порядка. Полученные значения частот колебательных мод при 5 и 295 К приведены в табл. 1. При низких температурах в области частот от 200 до  $1200 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах рассеяния наблюдается ряд широких слабых по интенсивности линий, которые мы отнесли к спектру двухчастичных возбуждений (красные стрелки на рис. 3(а)). В табл. 2. приведены значения частот для этих возбуждений и возможные комбинации мод, из которых они получены. Кроме них, при 5 К в низкочастотной области наблюдаются еще две слабые по интенсивности линии с частотами  $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 87,5 \text{ cm}^{-1}$ . Наиболее четко они проявляются в спектрах с  $VV$  поляризацией (рис. 3(а)). Известно, что при росте монокристалла  $MnPS_3$  могут возникать вакансии в позициях Mn. Возможно, присутствие этих дополнительных линий связано с наличием вакансий Mn. Поэтому предварительно при комнатной температуре исследовалось

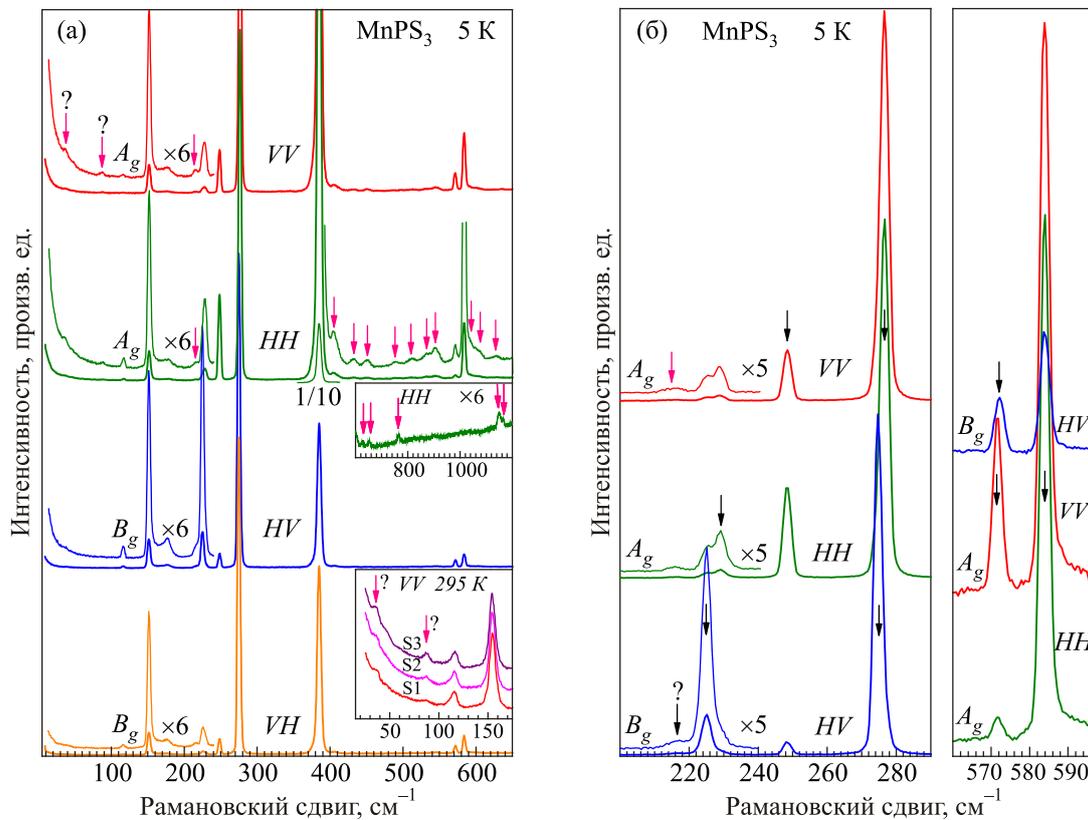


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Рамановские спектры в монокристалле  $MnPS_3$  в различных геометриях рассеяния при 5 К: спектральное разрешение  $5,0 \text{ cm}^{-1}$  (а), участки рамановских спектров со спектральным разрешением  $3,0 \text{ cm}^{-1}$  (б). Черными стрелками обозначены линии, соответствующие спектру первого порядка. Красными стрелками обозначены двухчастичные возбуждения.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения частот рамановских колебательных мод при различных температурах, полученные в настоящей работе в сравнении с литературными данными

Расчет, частота, см <sup>-1</sup>	Симметрия	Эксперимент, см <sup>-1</sup> , T = 5 К	Эксперимент, см <sup>-1</sup> , T = 295 К	Эксперимент, см <sup>-1</sup> , T = 300 К, [9]	Эксперимент, см <sup>-1</sup> , T = 300 К, [10]
71,36	B <sub>g</sub>				
114,74	B <sub>g</sub>	116,5	115,5	115	117
115,18	A <sub>g</sub>				
152,33	A <sub>g</sub>	151,6	154,8	154	155
152,71	B <sub>g</sub>				
218,20	B <sub>g</sub>	217,0 ?	212,5 ?		
227,38	B <sub>g</sub>	225,0	223,2	225	225
230,80	A <sub>g</sub>	229,0	228,6		
251,19	A <sub>g</sub>	248,5	245,9	244	247
268,45	B <sub>g</sub>	274,7	272,8	273	276
270,97	A <sub>g</sub>	276,7	274,8		
375,32	A <sub>g</sub>	385,0	383,5	378	385
565,25	A <sub>g</sub>	571,5	567,6	566	568
568,42	B <sub>g</sub>	572,3	568,6		
567,82	A <sub>g</sub>	583,9	580,7	579	581

несколько монокристаллов MnPS<sub>3</sub>. На вставке рис. 3(а) приведены участки спектров, содержащие эти линии, для трех образцов S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> и S<sub>3</sub>. Как видно на рисунке, в образцах S<sub>2</sub> и S<sub>3</sub> эти дополнительные линии имеют большую интенсивность при одинаковой интенсивности линий основного спектра. В дальнейшем для изме-

Таблица 2. Экспериментальные значения частот (в см<sup>-1</sup>) рамановских двухчастичных возбуждений при 5 К, симметрия и возможные комбинации мод, участвующих в двухчастичном процессе

Частота, см <sup>-1</sup>	Симметрия	Возможная комбинация мод
215,8	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 116,5×2
217,0 ?	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 116,5 + B <sub>g</sub> 116,5 ?
405,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 151,6 + A <sub>g</sub> 248,5
432,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 151,6 + A <sub>g</sub> 276,7
450,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 229,0×2
489,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 248,5×2
512,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 229,0 + A <sub>g</sub> 276,7
532,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 248,5 + A <sub>g</sub> 276,7
545,0	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 276,7×2
626,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 248,5 + A <sub>g</sub> 385,0
652,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 276,7 + A <sub>g</sub> 385,0
764,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 385,0×2
1148,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 571,5×2
1164,5	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> 583,9×2

рений при низких температурах и исследовании температурного хода спектров рассеяния использовался образец S<sub>1</sub>, в котором интенсивность этих дополнительных линий (~ 38 см<sup>-1</sup> и ~ 87,5 см<sup>-1</sup>) минимальна.

Полученные рамановские спектры преимущественно поляризованы (деполяризация от интенсивных линий составляет ~ 14–15%). При использованной геометрии рассеяния и указанной методики ориентации образца эта величина должна составлять ~ 3%. Для исследований выбирали пластинки MnPS<sub>3</sub> с максимальной толщиной ~ 0,15 мм для получения достаточного сигнала спектра рассеяния. Возможно, отличие реальной степени деполяризации от ожидаемой связано с присутствием в относительно толстых образцах небольшого количества слоев или части образца с ориентацией оси C<sub>2</sub> в других направлениях. Тем не менее преимущественная поляризация спектров позволяет разделить ряд линий на A<sub>g</sub>- и B<sub>g</sub>-компоненты, которые ранее в работах [9,10] приводились как A<sub>g</sub> + B<sub>g</sub> с одной частотой. На рис. 3(б) приведены участки спектров рассеяния при 5 К в кристалле MnPS<sub>3</sub> с более высоким спектральным разрешением 3 см<sup>-1</sup>, по сравнению с рис. 3(а). Как видно на рис. 3(б), в области частот ~ 227, ~ 275 и ~ 572 см<sup>-1</sup> наблюдаются пары линий, соответствующие A<sub>g</sub>- и B<sub>g</sub>-модам с близкими, но в тоже время различными частотами. Кроме этого, с низкочастотной стороны линии, соответствующей B<sub>g</sub>-моде с частотой 225,0 см<sup>-1</sup>, спектрально разрешается линия, соответствующая колебательной моде B<sub>g</sub> симметрии с частотой 217 см<sup>-1</sup> (обозначенная на рис. 3(б) черной стрелкой с вопросом). Полуширина этой линии боль-

ше, чем у линий спектра первого порядка, но меньше, чем у линий, соответствующих двухчастичным возбуждениям. Поэтому эту колебательную моду можно отнести как к спектру первого порядка, так и к комбинационным переходам.

При понижении температуры спектры рассеяния в области частот выше  $200 \text{ см}^{-1}$  меняются незначительно. Наблюдается небольшое увеличение частот (табл. 1) и уменьшение полуширин линий спектра, что является нормальным для колебательного спектра при понижении температуры. В низкочастотной области наблюдается значительная трансформация спектра рассеяния при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Ниже  $78 \text{ К}$  появляются полосы сложной формы в области  $150\text{--}190 \text{ см}^{-1}$ , это может быть связано с магнитным рассеянием (рис. 3(а)). Как видно на этом рисунке, указанная полоса наблюдается в спектрах с  $A_g$ - и  $B_g$ -компонентами тензора рассеяния с небольшими различиями в интенсивности.

На рис. 4 приведен участок рамановского спектра с  $HV$  поляризацией, в котором интенсивность магнитного рассеяния максимальна. Спектр получен с более высоким спектральным разрешением ( $2,0 \text{ см}^{-1}$ ) и большим

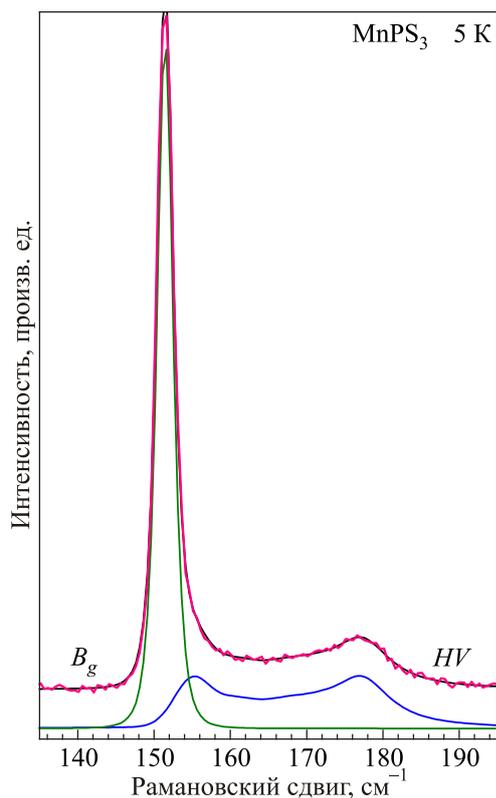


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Пример выделения из спектра вклада от магнитного рассеяния (показан синим цветом) при  $5 \text{ К}$ . Зеленым цветом показана фонная линия. Черным цветом — сумма фонной линии, вклада от магнитного рассеяния и постоянной подставки. Красным — экспериментальный спектр. Спектральное разрешение  $2,0 \text{ см}^{-1}$ .

временем накопления (относительно спектров, приведенных на рис. 3(а)) для более точного выделения вклада от магнитного рассеяния (показан сплошной линией синего цвета). Здесь же на рис. 4 приведена и выделенная фонная линия, которая при низкой температуре хорошо описывается функцией Гаусса. Нами также была проведена аппроксимация этой линии функцией Фано, чтобы описать спектр без привлечения второго максимума в спектре магнитного рассеяния. Такая интерпретация спектра тоже имеет физический смысл. Но в этом случае не удастся достаточно хорошо описать экспериментальный спектр в области фонной линии, и спектр двухмагнетонного рассеяния остается значительно затянут в низкочастотную область.

На рис. 5(а) показано температурное поведение рамановских спектров в геометрии рассеяния  $HV$ , содержащих вклад от магнитного рассеяния. Для двух низкочастотных фоннных мод ниже температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние ( $78 \text{ К}$ ) наблюдается аномальное поведение частот. В области  $150\text{--}190 \text{ см}^{-1}$  по мере повышения температуры наблюдается трансформация спектра и уже при  $78 \text{ К}$  магнитное рассеяние не наблюдается. Наглядно эта трансформация показана рис. 5(б), где из спектра рассеяния были вычтены фонные линии. Как видно на рис. 5(б), обе полосы с максимумами на  $156$  и  $177 \text{ см}^{-1}$  имеют асимметричную форму и различный температурный ход как частот, так и интенсивностей. При этом более низкочастотная полоса сохраняется практически до  $T_N$ , а более высокочастотная исчезает уже при  $66 \text{ К}$ .

На рис. 6(а) приведено температурное поведение частот низкочастотных колебательных мод, а на рис. 6(б) температурное поведение полуширин линий, соответствующих этим колебательным модам. Как видно на рис. 6(а) и 6(б), для моды  $225,0 \text{ см}^{-1}$  наблюдается нормальный температурный ход частоты и полуширины. Для самых низкочастотных мод  $116,5$  и  $151,6 \text{ см}^{-1}$  в области температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние наблюдается уменьшение частоты (рис. 6(а)). Полуширины линий, соответствующие этим модам, также ниже  $T_N$  ведут себя аномально (рис. 6(б)). Уширение самой низкочастотной линии, которая связана с колебаниями Mn в области  $T_N$ , связано с появлениями магнитных флуктуаций в области перехода в магнитоупорядоченное состояние. Поведение уширения линии, соответствующей колебательной моде с частотой  $151,6 \text{ см}^{-1}$ , указывает на явное взаимодействие этой моды с другим возбуждением (рис. 6(б)).

На рис. 6(в) приведено поведение интенсивностей уже описанных линий ( $116,5$ ,  $151,6$  и  $225,0 \text{ см}^{-1}$ ) и интенсивности магнитного рассеяния. Для фонной линии, соответствующей моде  $225,0 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается рост интенсивности ниже температуры магнитного упорядочения. Для самой низкочастотной моды  $116,5 \text{ см}^{-1}$ , при  $T_N$  наблюдается излом в поведении интенсивности

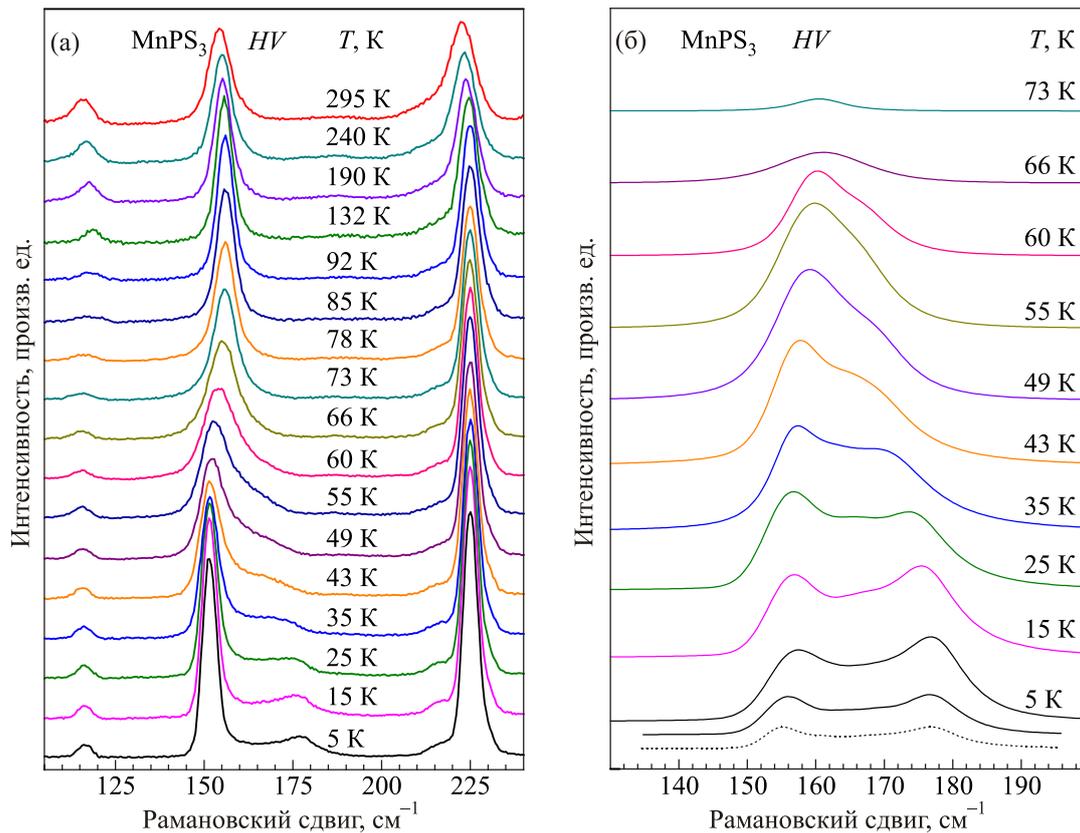


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Температурное поведение низкочастотного участка рамановского спектра (а), вклада магнитного рассеяния в рамановский спектр в монокристалле MnPS<sub>3</sub> в геометрии рассеяния HV ( $B_g$ -моды) (б). Спектральное разрешение 5,0 см<sup>-1</sup> (тонкая линия при 5 К на рис. 5(б) — спектральное разрешение 3,0 см<sup>-1</sup>, штриховая — спектральное разрешение 2,0 см<sup>-1</sup>).

(рис. 6(в)). Интенсивность линии, соответствующей колебательной моде 151,6 см<sup>-1</sup>, ниже  $T_N$  также ведет себя anomalно. При этом такое немонотонное (с падением, а потом возрастанием при понижении температуры) поведение интенсивности, скорее всего, связано с взаимодействием фононной моды с магнитным рассеянием и перекачкой интенсивности от фононной линии в магнитное рассеяние. Это подтверждает и немонотонный ход интенсивности магнитного рассеяния (рис. 6(в)) и поведение полуширины фононной линии 151,6 см<sup>-1</sup> (рис. 6(б)). При этом суммарная интенсивность фононной линии (151,6 см<sup>-1</sup>) и магнитного рассеяния ниже  $T_N$  монотонно нарастает (рис. 6(в)).

#### 4. Расчеты колебательных свойств

Колебательные свойства кристалла MnPS<sub>3</sub> рассчитывались с учетом приближения LDA с дисперсионной коррекцией DFT-D (OBS), реализованной в пакете CASTEP. Результаты расчетов в точке  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) зоны Бриллюэна (ЗБ) приведены в табл. 1 вместе с нашими и литературными рамановскими экспериментальными результатами. Наблюдается хорошее согласие расчетов с экспериментом (см. табл. 1).

Дисперсионные кривые для колебательных мод в кристалле MnPS<sub>3</sub> рассчитывались вдоль направления, которое содержит особые точки зоны Бриллюэна: L–M–A– $\Gamma$ –Z–V. Координаты особых точек ЗБ: (в единицах вектора обратной решетки) L (–0,5, 0, 0,5), M (–0,5, 0,5, 0,5), A (–0,5, 0, 0),  $\Gamma$  (0, 0, 0), Z (0, –0,5, 0,5), V (0, 0, 0,5). Результаты расчетов представлены на рис. 7(а). Расчетные значения плотности фононных состояний для кристалла MnPS<sub>3</sub> приведены на рис. 7(б). Полученная картина хорошо согласуется как с интуитивными представлениями, поскольку колебания более тяжелых атомов марганца в основном сосредоточены в нижней части спектра, а значительно более жесткие связи P–P и P–S проявляются в высокочастотной области, так и с результатами расчетов аналогичных характеристик в структурно-подобных материалах, поскольку интенсивные пики выше 350 см<sup>-1</sup> являются типичными для большинства кристаллов, содержащих анионный комплекс [P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>. На рис. 8 приведены нормальные колебания кристаллической решетки для некоторых фононных мод активных в рамановском спектре с указанными векторами смещения атомов. Достаточно сложная картина, сформированная собственными векторами приведенных мод, хорошо коррелирует со сме-

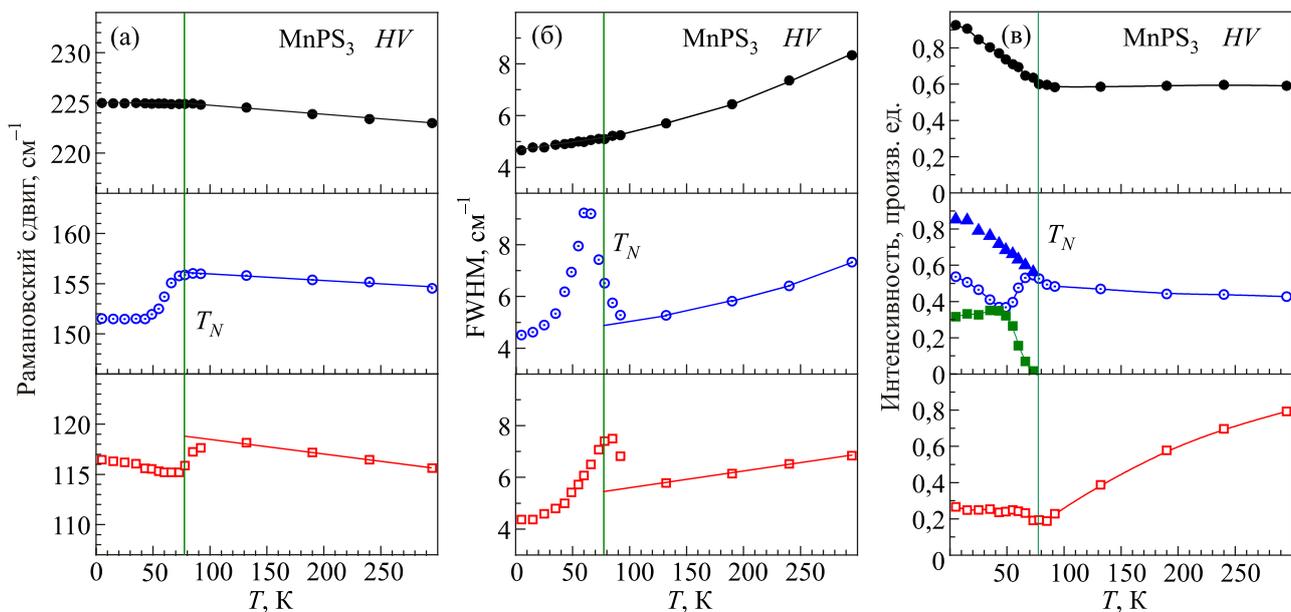


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Температурное поведение частот  $B_g$ -колебательных мод (а), полуширин линий (FWHM) (б) и интегральной интенсивности линий, соответствующих колебательным модам, с частотами,  $\text{см}^{-1}$ : 225,0 (●), 151,6 (○), 116,5 (□), интегральной интенсивности вклада магнитного рассеяния в рамановский спектр (■), сумма интегральной интенсивности вклада магнитного рассеяния и фоновой линии ( $151,6 \text{ см}^{-1}$ ) (▲) (в), в монокристалле MnPS<sub>3</sub>.

шанным характером плотности фоновых состояний в низкоэнергетической области и свидетельствует о вовлеченности в указанные колебания практически всех структурных элементов рассматриваемого кристалла. Данное замешивание и создает предпосылки для реализации квазичастичных состояний, связанных с взаимодействием спиновой и колебательной подсистем.

### 5. Обсуждение

В табл. 1 приведены расчетные значения фоновых мод, наши экспериментальные результаты, полученные при различных температурах, и литературные данные [9,10] при 300 К. Точность определения частоты в нашем эксперименте составляла от  $\pm 0,3$  до  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от интенсивности линии. Как видно из данных табл. 1, наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментально зарегистрированных мод в рамановских спектрах. Значения расчетных расщеплений частотного положения  $A_g$ - и  $B_g$ -мод (происходящих из  $E_g$ -моды в рамках тригональной симметрии) коррелируют и по знаку, и по величине с нашими экспериментальными результатами (табл. 1). В расчетах для мод в области частот 116,5 и  $151,6 \text{ см}^{-1}$  расщепление небольшое, порядка  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Экспериментально-частотные положения линий, соответствующие этим модам, тоже незначительно отличаются. Это отличие меньше точности определения частотного положения, поэтому для них в табл. 1 приведены средние значения частот.

Ранее в рамановских спектрах при комнатной температуре [9,10] не обнаруживались две теоретически предсказанные  $B_g$ -моды (табл. 1). Более высокочас-

тотная из них может происходить из  $A_{2g}$ -неактивной моды в рамках тригональной симметрии. Ее интенсивность будет пропорциональна степени отклонения данной структуры относительно тригональной. В связи с тем, что искажение структуры относительно тригональной незначительно (рис. 1), малая интенсивность линии, соответствующей этой  $B_g$ -моды, вполне ожидаема. Возможно, это  $B_g$ -колебательная мода с частотой  $217 \text{ см}^{-1}$  при 5 К (рис. 3(б)). В табл. 1 она обозначена с вопросом, потому что нельзя исключить, что это может быть двухчастичное возбуждение. О том, что эта мода относится к спектру первого порядка, свидетельствует следующее: двухчастичные возбуждения в изучаемом кристалле наблюдаются в спектрах с  $A_g$ -компонентой тензора рассеяния (рис. 3(а), 3(б)) и имеют большую полуширину и меньшую интенсивность. Кроме этого, для этой моды наблюдается хорошее совпадение расчетного и экспериментально полученного значений (табл. 1). Вторая недостающая  $B_g$ -мода по расчетам имеет энергию  $71,36 \text{ см}^{-1}$ . Ни в наших спектрах с  $B_g$ -компонентой тензора рассеяния при всех указанных температурах, ни в предыдущих работах в неполяризованных рамановских спектрах при 300 К [9,10] в MnPS<sub>3</sub> эта мода не наблюдалась. При исследованиях неполяризованных рамановских спектров в соединениях CdPS<sub>3</sub> и ZnPS<sub>3</sub> при комнатной температуре [9] наблюдалась слабая линия, соответствующая колебанию с частотой 48 и  $55 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Возможно, это и есть недостающая в рамановском эксперименте  $B_g$ -мода.

Согласно корреляционной диаграмме [9], для колебаний Mn в рамановских спектрах должны наблюдать-

ся 3 моды:  $A_g + B_g$ , происходящие из  $E_g$ -моды в рамках тригональной симметрии, и  $B_g$ -мода.  $A_g + B_g$  — это смещения марганца в плоскости слоев  $ab$ . В связи с тем, что слои слабо связаны друг с другом и отклонения положений марганца в слое от тригональной симметрии незначительные, следует ожидать небольшого частотного расщепления между этими модами и их одинаковой интенсивности в спектрах рассеяния. Еще одна  $B_g$ -мода для колебаний Mn (по нашим расчетам частотное положение составляет  $71,36 \text{ см}^{-1}$ ), с точки зрения нормальных колебаний, это смещение Mn перпендикулярно плоскости  $ab$  (рис. 8). В такой двумерной сотовой структуре такое колебание вполне может иметь низкую частоту и малую интенсивность. Возможно, поэтому оно не наблюдается в спектрах рассеяния.

На рис. 7(б) приведена зависимость плотности фоновых состояний. На данном рисунке видно, что в области колебаний до  $130 \text{ см}^{-1}$  принимают участие все три иона, при этом участие марганца максимальное. В диапазоне  $130\text{--}320 \text{ см}^{-1}$  все три иона принимают участие в колебательных модах, а выше  $320 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются смещения только фосфора и серы. Это говорит о том, что обычное разделение на нормальные колебательные моды в данном случае весьма условное. Трансляции марганца сопровождаются либрациями групп  $\text{P}_2\text{S}_6$  и наоборот (рис. 8).

Для данного кристалла можно выделить внутренние колебания группы  $\text{P}_2\text{S}_6$ . В работе [12] методом рама-

новской и ИК спектроскопии изучалось соединение  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в котором были выделены и определены внутренние колебания иона  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ . В работе [13] показано, что для этого класса соединений более правильно рассматривать разделение на внутренние и внешние колебания, рассматривая в качестве жесткой структуры ион  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ , а не ион  $\text{PS}_3^{2-}$ , как было сделано в работе [9]. В этом случае для внутренних колебаний иона  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  должны наблюдаться ( $3A_g + 3E_g$ )-колебательные моды (в рамках тригональной симметрии). Согласно данным [12], в соединении  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  наблюдались  $3A_g$  ( $197, 374$  и  $557 \text{ см}^{-1}$ ) и  $3E_g$  ( $169, 259$  и  $578 \text{ см}^{-1}$ ) колебательные моды. В нашем случае во всем диапазоне температур наблюдаются  $3A_g$ -моды (при  $T = 295 \text{ K}$ :  $245,9, 383,5$  и  $580,7 \text{ см}^{-1}$ ) и три пары мод (при  $T = 295 \text{ K}$ :  $B_g 223,2 + A_g 228,6 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_g 272,8 + A_g 274,8 \text{ см}^{-1}$  и  $A_g 567,6 + B_g 568,6 \text{ см}^{-1}$ ), происходящие из  $E_g$ -мод в результате понижения симметрии до моноклинной. В низкочастотной области должны наблюдаться ( $A_g + 2B_g$ )-моды смещений марганца и ( $A_g + 2B_g$ )-вращательные моды ионов  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ . Колебания Mn должны быть более низкочастотными по сравнению с либрациями  $\text{P}_2\text{S}_6$  [12], но, как видно на рис. 7(б) и 8, в данном соединении они смешанные и их трудно разделить между собой.

Кроме интенсивных линий спектра первого порядка, в спектрах рассеяния наблюдается ряд широких с малой интенсивностью линий (рис. 3(а), 3(б)), которые

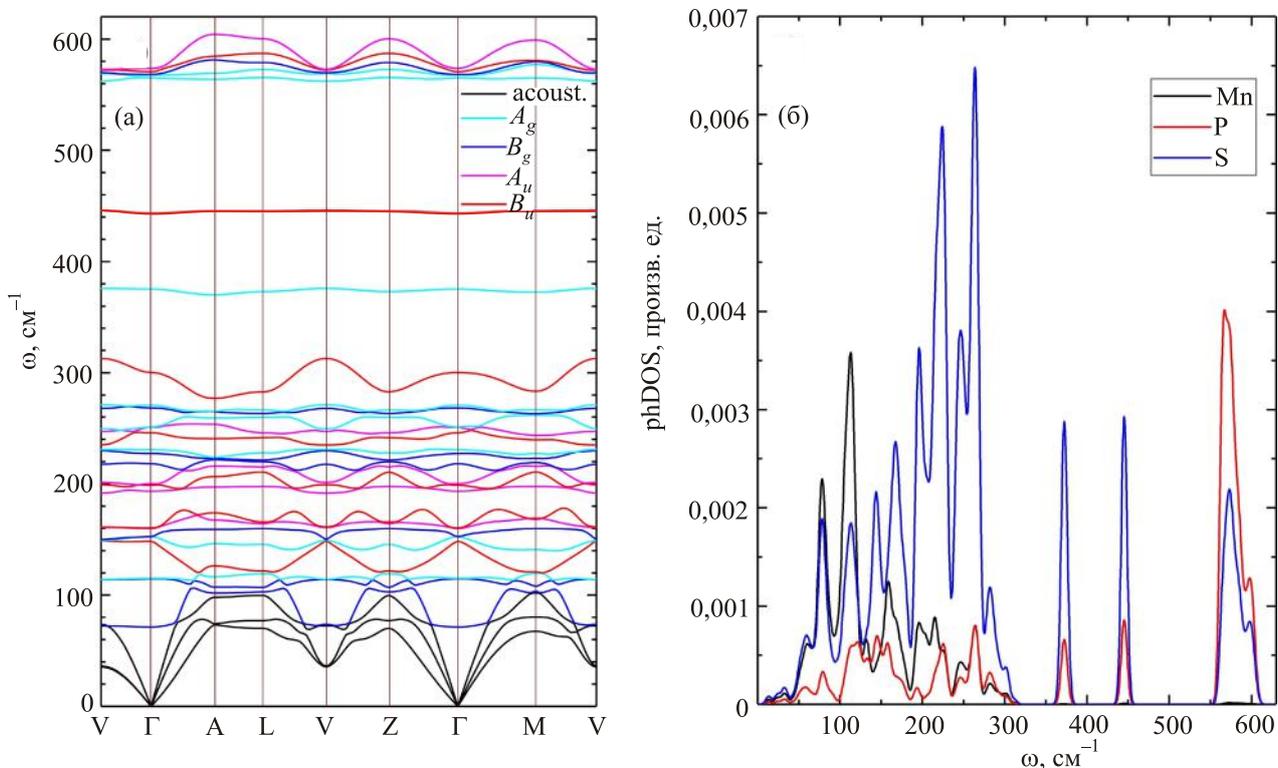


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Фоновые дисперсионные кривые вдоль направлений симметрии зоны Бриллюэна (а), плотность фоновых состояний (phDOS) (б) для кристалла  $\text{MnPS}_3$ .

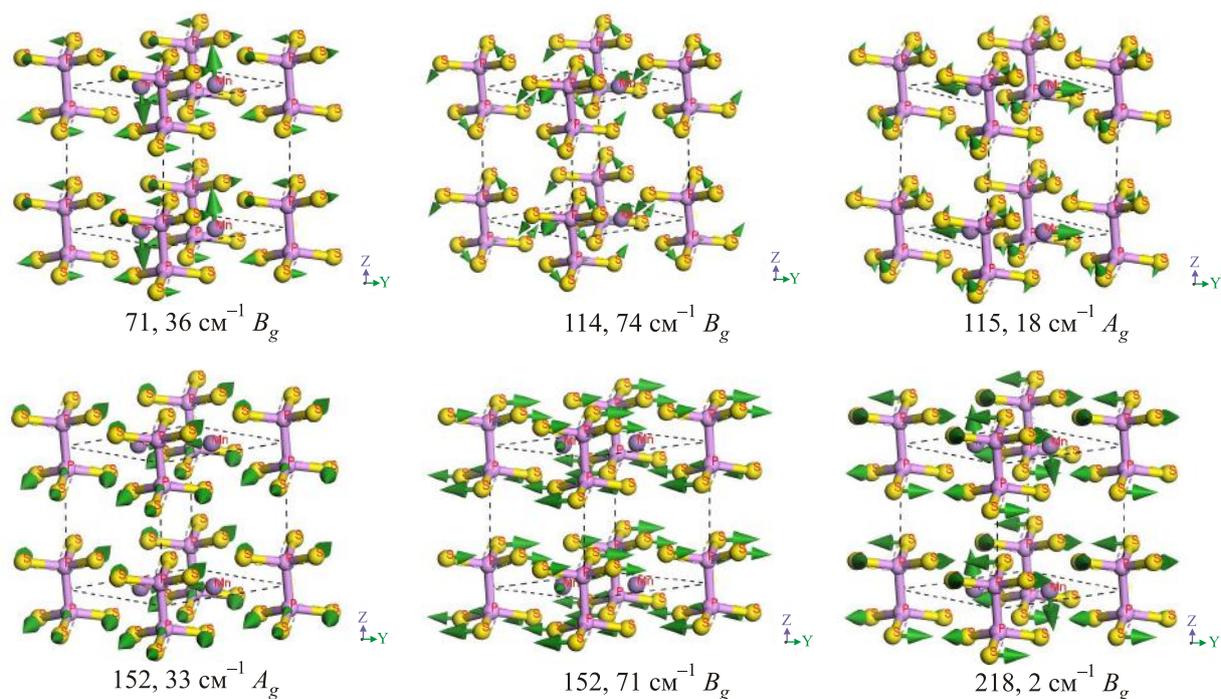


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Колебания кристаллической решетки для низкочастотных рамановских фононных мод с указанными векторами смещения атомов.

соответствуют двухчастичным возбуждениям. Их частоты, симметрия и возможные комбинации мод, от которых они происходят, приведены в табл. 2.  $B_g$ -мода с частотой  $217,0 \text{ см}^{-1}$  может быть двухчастичной, но, на наш взгляд, параметры линии, соответствующей этой моде, ближе к спектру первого порядка (в табл. 2 это возбуждение отмечено вопросом). Все остальные двухчастичные возбуждения наблюдаются в спектрах с  $A_g$ -компонентой тензора рассеяния и сохраняются при повышении температуры до 295 К. Исключение составляет линия, соответствующая возбуждению с частотой  $405,5 \text{ см}^{-1}$ , которая наблюдается при низких температурах. При повышении температуры эта широкая линия маскируется крыльями интенсивной линии ( $385,0 \text{ см}^{-1}$ ), которая уширяется.

Среди дополнительных линий отдельно рассматриваются низкочастотные линии ( $\sim 38$  и  $87,5 \text{ см}^{-1}$ , рис. 3(a)). Полуширина этих линий близка к полуширине основных фононных линий. Они наблюдаются при 5 К (рис. 3(a)) и не могут быть отнесены к двухчастичным разностным модам. По симметрии они не могут быть недостающей низкочастотной  $B_g$ -модой. Наличие вакансий в позиции марганца при росте кристалла  $\text{MnPS}_3$  позволяет нам предположить, что низкочастотные линии связаны с колебаниями Mn, которые находятся по соседству с вакансиями. Низкочастотная линия ( $87,5 \text{ см}^{-1}$ , рис. 3(a)) может быть обусловлена колебаниями Mn–Mn в отсутствие у одного ионов марганца соседа в гексагональной решетке. Самая низкочастотная линия ( $\sim 38 \text{ см}^{-1}$ , рис. 3(a)) при такой интерпретации, возможно, может быть связана с колебаниями Mn–Mn в случае, когда у

каждого марганца данной пары отсутствует соседний Mn. На это предположение указывает и тот факт, что у разных образцов интенсивность этих линий разная (вставка рис. 3(a)), т.е. число вакансий марганца в разных образцах может отличаться.

Как уже отмечалось, спектр магнитных возбуждений имеет сложную форму (рис. 5(a), 5(б)), в которой можно выделить два максимума с энергиями  $\sim 156$  и  $\sim 177 \text{ см}^{-1}$ . Энергия магнонов на границе зоны Бриллюэна составляет  $\sim 94 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5(a), 5(б)) и хорошо согласуется с величиной энергии спиновых волн, полученной в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов —  $93 \text{ см}^{-1}$  [6]. В кристалле  $\text{MnPS}_3$  при низких температурах в антиферромагнитном состоянии наблюдалась одна асимметричная полоса с максимумом  $\sim 133 \text{ см}^{-1}$ , которую авторы, исходя из температурного поведения, отнесли к одномагнотному рассеянию [14]. В нашем случае для  $\text{MnPS}_3$  наблюдается двухмагнотное рассеяние, что следует из дисперсионных кривых, полученных из данных экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [6]. Однако из анализа нейтронографических данных следует, что в рамановских спектрах не должно наблюдаться второго максимума с энергией  $\sim 156 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах поглощения света в  $\text{MnPS}_3$  в антиферромагнитном состоянии в области оптического перехода  ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$  была обнаружена сложная экситон-магнонная структура [8]. Кроме экситонной полосы, в спектре наблюдались два спутника, смещенные относительно экситона на  $104,5$  и  $\sim 80 \text{ см}^{-1}$ , которые, как и в нашем случае, нельзя объяснить нейтронографическими данными [6].

Наличие второго максимума в спектре двухмагнетонного рассеяния обычно объясняют наличием дополнительной особенности в плотности состояний магнетонов. Так, в частности, для ферробората тербия двухмагнетонное рассеяние имеет два четко выраженных максимума [15], а для ферробората самария наблюдается четыре полосы, связанные с двухмагнетонным рассеянием [16]. При этом магнитная структура обоих ферроборатов довольно простая. Для  $\text{MnPS}_3$  появление в спектре магнитного рассеяния полосы в области  $\sim 156 \text{ см}^{-1}$  противоречит данным [6]. Возможно, этот максимум (рис. 4) обусловлен вакансиями Mn при росте кристалла. В этом случае рядом с дефектом, по-видимому, находятся два  $\text{Mn}^{3+}$ , либо вокруг дефекта образуется более сложная магнитная структура и в магнитоупорядоченном состоянии эту область кристалла уже нельзя описывать двумя формульными единицами.

Были проведены низкотемпературные исследования рамановских спектров для образца  $S_3$ , в котором дополнительные низкочастотные линии ( $\sim 38$  и  $87,5 \text{ см}^{-1}$ ) имеют максимальную интенсивность. Выяснилось, что спектр магнитного рассеяния в образце  $S_3$  практически совпадает с аналогичным спектром в образце  $S_1$  (рис. 4). При этом интенсивность дополнительных низкочастотных линий при низких температурах, как и при 295 К (вставка рис. 3(а)), отличается в этих образцах примерно в три раза. По всей видимости, сложная форма магнитного рассеяния не связана с вакансиями марганца при росте кристалла.

Как видно на рис. 5(а) и 5(б), две полосы ( $156$  и  $177 \text{ см}^{-1}$ ) имеют различный температурный ход как интенсивности, так и частоты. Это может указывать на различную природу этих полос. При этом они обе связаны с магнитным упорядочением. Более высокочастотная полоса ( $177 \text{ см}^{-1}$ ) представляет собой двухмагнетонное рассеяние, что соответствует нейтронографическим данным [6]. Более низкочастотная полоса ( $156 \text{ см}^{-1}$ ), скорее всего, имеет смешанную фонон-магнетонную природу. Энергия магнетонов на границе зоны Бриллюэна составляет  $\sim 93\text{--}94 \text{ см}^{-1}$  (реально максимум двухмагнетонного рассеяния  $\sim 177 \text{ см}^{-1}$ , т.е.  $88,5 \times 2$ ). Нижайшая колебательная мода Mn по расчетам на границе зоны имеет энергию  $71,4 \text{ см}^{-1}$  (рис. 7(а)). Таким образом, такое двухчастичное фонон-магнетонное возбуждение с границы зоны Бриллюэна будет иметь в  $k = 0$  энергию  $\sim 160 \text{ см}^{-1}$ , что довольно близко к экспериментальному значению.

Как уже отмечалось ранее, в рамановском спектре присутствует большое количество двухчастичных фононных возбуждений (табл. 2). С одной стороны, они имеют малую интенсивность по сравнению со спектром первого порядка. С другой стороны, интенсивность спектра второго порядка в  $\text{MnPS}_3$  гораздо выше, чем у кристаллов ряда других семейств. Поэтому неудивительно и появление в спектре фонон-магнетонной

полосы (колебание атомов Mn + прецессия магнитных моментов Mn), которая исчезает по мере повышения температуры до  $T_N$ . Подобное наблюдение в рамановских спектрах и двухмагнетонной и фонон-магнетонной полосы наблюдалось ранее в соединении  $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$  [17].

На рис. 5(а), 6(б), 6(в) видно что, наблюдается взаимодействие этого двухчастичного фонон-магнетонного возбуждения с колебательной модой  $151,6 \text{ см}^{-1}$ . При повышении температуры фонон-магнетонная полоса смягчается и вступает в более сильное взаимодействие с фононной модой. Это проявляется в перекачке интенсивности от линии, соответствующей фононной моде  $151,6 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5(а), 6(в)), в фонон-магнетонную полосу и в поведении полуширины этой фононной линии (рис. 6(б)). Колебательная мода  $151,6 \text{ см}^{-1}$  — это смешанное колебание, связанное с вращениями группы  $\text{P}_2\text{S}_6$  и колебаний Mn в плоскости сотовых слоев (рис. 8). Поэтому и эта колебательная мода, и фонон-магнетонное возбуждение связаны с ионом Mn, и вполне могут иметь сильную связь при взаимодействии.

При переходе в магнитоупорядоченное состояние наблюдается аномальное смещение частот двух фононных мод  $116,5$  и  $151,6 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6(а)) в низкочастотную область вместо ожидаемого нормального температурного хода. Подобное поведение частот фононных мод при переходе в магнитоупорядоченное состояние ранее наблюдалось в ряде кристаллов. В качестве примера можно привести  $\text{LaMnO}_3$ , в котором такое поведение связывалось со спин-фононным взаимодействием [18]. Ранее для кристаллов данного семейства [9,10,14] наблюдалось только изменение интенсивности некоторых фононных линий при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Обе эти фононные моды связаны со смещениями Mn в плоскости слоев (рис. 8). По рентгеноструктурным данным [19] в кристалле  $\text{MnPS}_3$  наблюдается уменьшение межслоевого расстояния на 0,2% при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Данные об изменении расстояний между Mn в сотовом слое при магнитном упорядочении отсутствуют. Аномальное смещение частот, которое мы наблюдаем для  $\text{MnPS}_3$ , может указывать на сильное взаимодействие фононной и магнитной подсистем.

## 6. Выводы

Методом рамановского рассеяния света впервые проведены низкотемпературные исследования монокристалла  $\text{MnPS}_3$  в магнитоупорядоченном состоянии. Впервые за счет использования поляризованных спектров и высокого спектрального разрешения для кристаллов данного семейства удалось обнаружить расщепление ряда линий на  $A_g$ - и  $B_g$ -моды (происходящих из  $E_g$ -моды в рамках тригональной симметрии).

Колебательные свойства кристалла  $\text{MnPS}_3$  были рассчитаны с учетом приближения LDA с дисперсион-

ной коррекцией DFT-D (OBS), реализованной в пакете CASTEP. Расчет фоновых дисперсионных кривых и полных, а также парциальных плотностей фоновых состояний проведен в антиферромагнитной фазе кристалла MnPS<sub>3</sub>.

Расчетные значения для рамановских колебательных мод хорошо совпадают с экспериментальными данными. Значения полученных расчетных расщеплений на A<sub>g</sub>- и B<sub>g</sub>-моды (происходящих из E<sub>g</sub>-моды в рамках тригональной симметрии) коррелируют и по знаку, и по величине с нашими экспериментальными результатами (табл. 1). Обнаруженные дополнительные низкочастотные фоновые линии, скорее всего, связаны с вакансиями в слое марганца при росте кристалла.

В антиферромагнитной фазе, при низких температурах, обнаружен спектр магнитного рассеяния света, который имеет сложную форму с двумя максимумами. Более высокоэнергетичный максимум (~ 177 см<sup>-1</sup>) связан с двухмагنونным рассеянием. Одной из версий появления дополнительного максимума (~ 156 см<sup>-1</sup>) может быть более сложная магнитная структура, которая может возникнуть за счет отсутствия части магнитных ионов в гексагональной упаковке. Но, на наш взгляд, более предпочтительное появление дополнительного максимума связано с присутствием в спектре магнитного рассеяния фонов-магнного возбуждения.

При переходе в магнитоупорядоченное состояние в монокристалле MnPS<sub>3</sub> обнаружено смещение частот колебательных мод в области 116 и 155 см<sup>-1</sup>, которое указывает на сильное взаимодействие фоновой и магнитной подсистем. Для кристаллов указанного семейства подобное смещение частот ранее не наблюдалось.

Расчеты выполнены во Вроцлавском центре сетей и суперкомпьютеров (грант № 171). Пакет MATERIALS STUDIO использован в соответствии с польской лицензией. Работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного центра Польши в рамках проекта № 2016/21/N/ST3/00461.

1. A. Glamazda, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Kwon, and K.-Y. Choi, *Phys. Rev. B* **95**, 174429 (2017).
2. A. Glamazda, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Choi, and K.-Y. Choi, *Nat. Commun.* **7**, 12286 (2016).
3. G. Ouvrard, R. Brec, and J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.* **20**, 1181 (1985).
4. K. Okuda, K. Kurosawa, S. Saito, M. Honda, Z. Yu, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 4456 (1986).
5. K. Kurosawa, S. Saito, and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3919 (1983).
6. A.R. Wildes, B. Roessli, B. Lebech, and K.W. Godfrey, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6417 (1998).
7. М.И. Кобец, К.Г. Дергачев, С.Л. Гнатченко, Е.Н. Хацько, Ю.М. Высоканский, М.И. Гурзан, *ФНТ* **35**, 1197 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 930 (2009)].

8. С.Л. Гнатченко, И.С. Качур, В.Г. Пирятинская, Ю.М. Высоканский, М.И. Гурзан, *ФНТ* **37**, 180 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 144 (2011)].
9. Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau, and G. Lucazeau, *Inorg. Chem.* **19**, 2773 (1980).
10. M. Brnasconi, G.L. Marra, G. Benedek, and L. Miglio, *Phys. Rev. B* **38**, 12089 (1988).
11. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*, Мир, Москва (1973).
12. H. Burger, H. Falius, and Z. Anorg, *Allg. Chem.* **363**, 24 (1968).
13. Yu.M. Vysochanskii, V.A. Stephanovich, A.A. Molnar, V.B. Cajipe, and X. Bourdon, *Phys. Rev. B* **58**, 9119 (1998).
14. Chisa Makimura, Tomoyuki Sekine, Yoshiko Tanokura, and Koh Kurosawa, *J. Phys.: Condens Matter* **5**, 623 (1993).
15. А.В. Песчанский, А.В. Еременко, В.И. Фомин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *ФНТ* **40**, 219 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 171 (2014)].
16. А.В. Песчанский, В.И. Фомин, И.А. Гудим, *ФНТ* **42**, 607 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 475 (2016)].
17. K.-Y. Choi, P. Lemmens, V.P. Gnezdilov, B.C. Sales, and M.D. Lumsden, *Phys. Rev. B* **85**, 144434 (2012).
18. E. Granado, A. Garcia, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R.D. Sanchez, A. Caneiro, and S.B. Oseroff, *Phys. Rev. B* **60**, 11879 (1999).
19. К.А. Яготинцев, М.А. Strzhemechny, А.И. Prokhvatilov, Yu.E. Stetsenko, and Yu.M. Vysochanskii, *ФНТ* **38**, 493 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 383 (2012)].

## Раманівське дослідження магнітного фазового переходу у монокристалі MnPS<sub>3</sub>

О.В. Песчанський, Т.Я. Бабука, К.Є. Глухов,  
М. Маковська-Янусик, С.Л. Гнатченко,  
Ю.М. Височанський

Спектри раманівського розсіяння у монокристалі MnPS<sub>3</sub> було досліджено у діапазоні частот 5–1200 см<sup>-1</sup> та в області температур 5–295 К. Вперше для MnPS<sub>3</sub> представлено дослідження низькотемпературних поляризованих раманівських спектрів у магнітопорядкованій фазі. Виявлено енергетичне розщеплення між деякими з A<sub>g</sub>- та B<sub>g</sub>-мод, які раніш вважались енергетично еквівалентними у кристалах цього сімейства. Обговорюється природа додаткових фонових ліній, що спостерігаються в спектрах раманівського розсіяння. Встановлено, що при низьких температурах спектр магнітного розсіяння має складну форму, яка пов'язана з присутністю як двомагнноної, так і фонов-магнноної смуги. Коливальні властивості кристала MnPS<sub>3</sub> розраховувалися з урахуванням наближення LDA з дисперсійною корекцією DFT-D (OBS), яку реалізовано у пакеті CASTEP. Розрахунок фонових дисперсійних кривих та повних, а також парціальних густин фонових станів проводився в антиферромагнітній фазі кри-

тала  $\text{MnPS}_3$ . Отримані результати розрахунків добре корелюють з експериментальними спектрами раманівського розсіяння.

Ключові слова: раманівська спектроскопія, фазовий перехід, фонон, двомагнонне розсіяння,  $\text{MnPS}_3$ .

### Raman study of magnetic phase transition in the $\text{MnPS}_3$ single crystal

A.V. Peschanskii, T.Ya. Babuka, K.E. Glukhov,  
M. Makowska-Janusik, S.L. Gnatchenko,  
and Yu.M. Vysochanskii

The Raman spectra of the  $\text{MnPS}_3$  single crystal were investigated in the frequency region of  $5\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  in the  $5\text{--}295\text{ K}$  temperature range. For the first time, the studies of low-temperature polarized Raman spectra in a magnetically ordered phase are presented. The energy splitting between some of the  $A_g$ - and

$B_g$ -modes which were previously considered as the energy equivalent in crystals of this family was found. The nature of additional phonon lines observed in Raman spectra is discussed. It was found that at low temperatures magnetic scattering spectrum has a complex form which is associated with the presence of both a two-magnon and phonon-magnon bands. The vibrational properties of the  $\text{MnPS}_3$  crystal were calculated using the LDA approximation with DFT-D (OBS) dispersion correction implemented in the CASTEP package. The calculation of phonon dispersion curves and total as well as partial densities of phonon states was carried out in the antiferromagnetic phase of the  $\text{MnPS}_3$  crystal. The obtained results of the performed calculation are in good agreement with measured experimental Raman spectra.

Keywords: Raman spectroscopy, phase transition, phonon, two-magnon scattering,  $\text{MnPS}_3$ .